

BEST AVAILABLE COPY

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 01-159637

(43)Date of publication of application : 22.06.1989

(51)Int.Cl.

G03C 1/68

C08F 2/44

C08F 2/48

C08F 2/48

C08F299/00

G03C 1/68

(21)Application number : 62-319676

(71)Applicant : DAICEL CHEM IND LTD

(22)Date of filing : 16.12.1987

(72)Inventor : TAKENAKA FUMIO

TOYA KOJI

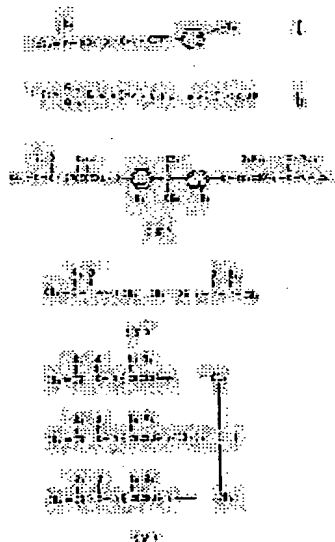
OTSUKA YOSHIHIRO

(54) PHOTSENSITIVE CURABLE COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the excellent photopolymerization curable composition by incorporating a specified addition-polymerizable compd. in the title composition.

CONSTITUTION: The mixture of a thermoplastic polymer binder and two or more of addition-polymerizable acrylate derivatives shown by formulas IIIWV, and a photopolymerization initiator are incorporated in the composition as a main component, and the thermoplastic polymer binder is obtd. by copolymerizing 4W40wt.% of an addition-polymerizable monomer (A) having carboxylic group, at least 5wt.% of a nonacidic addition-polymerizable monomer (B) shown by formula I and the residual amount of a nonacidic addition-polymerizable monomer (C) having (e) value of the sign Q satisfied formula II. In the formulas, R1 is hydrogen atom or methyl group, R2 is 1W5C alkylene group, R3 is hydrogen or halogen atom or 1W5C alkyl group, R4WR11 are each hydrogen atom, etc., X is an integer of 0W3, (l), (m) and (n) are each a prescribed integer, the signs Q and (e) are the stabilization degree and the polarizing value of the monomer defined by the Alfrey-price formula, respectively, sign A or C is the addition-polymerizable monomer (A) or the nonacidic addition-polymerizable monomer (C). Thus, the soft cured film of the photosensitive curable composition having a short releasing time is obtd.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or

application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

4/11

⑬ 日本国特許庁(JP)

⑭ 特許出願公開

⑯ 公開特許公報(A)

平1-159637

① Int. Cl. ⁴	識別記号	庁内整理番号	③ 公開 平成1年(1989)6月22日
G 03 C 1/68	3 2 1	7267-2H	
C 08 F 2/44	MCS	2102-4J	
2/48	MDJ	2102-4J	
	MDK	2102-4J	
299/00	MRR	7445-4J	
G 03 C 1/68	3 1 1	7267-2H	審査請求 未請求 発明の数 1 (全8頁)

④ 発明の名称 感光性硬化組成物

⑤ 特 願 昭62-319676

⑥ 出 願 昭62(1987)12月16日

⑦ 発 明 者 竹 中 史 夫 兵庫県尼崎市次屋3-6-48

⑧ 発 明 者 遠 矢 功 治 兵庫県尼崎市次屋中間後230-1

⑨ 発 明 者 大 塚 喜 弘 兵庫県尼崎市次屋中間後230-1

⑩ 出 願 人 ダイセル化学工業株式会社 大阪府堺市鉄砲町1番地

⑪ 代 理 人 弁理士 野河 信太郎

明 細 書

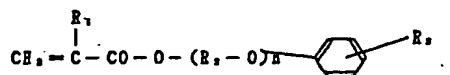
1. 発明の名称

感光性硬化組成物

2. 特許請求の範囲

1. (1) i) カルボキシル基を有する付加重合性単量体(A)の4~40wt%と、

ii) 一般式:



(式中R₁は水素原子またはメチル基、R₂はC₁₋₁₀のアルキレン基、R₃は水素原子、ハロゲン原子またはC₁₋₁₀のアルキル基、およびnは1~20の整数)の非酸性付加重合性単量体(B)の少なくとも1種の少なくとも5重量%と、

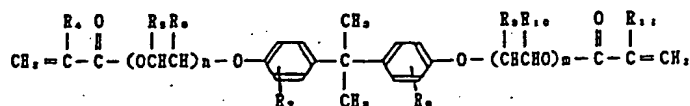
iii) 次式(II):

$$0.25 < \frac{Q_A}{Q_C} \exp[-e_A(e_A - e_C)] < 4.00 \quad \text{II}$$

(式中Qとeは、アルフレイブライス(Alfrey-Price)の式で定義される単量体の安定化度と極性値であり、記号AまたCは、付加重合体単量体(A)

又は非酸性付加重合性単量体(C)を表わす。)とを満足するQ値とe値を有する非酸性付加重合性単量体(C)の少なくとも1種の残部とを共重合させて得られる熱可塑性高分子結合剤と、

(2) 一般式(III)~(V):



(III)

(式中R₄、R₅、R₆、R₈、R₉とR₁₀は同一又は異なって水素原子またはメチル基、R₇とR₈は同一又は異なって水素原子またはハロゲン原子、およびnとmはn+m=2~40となる正の整数)、



(IV)

(式中R₄とR₅は同一又は異なって水素原子ま

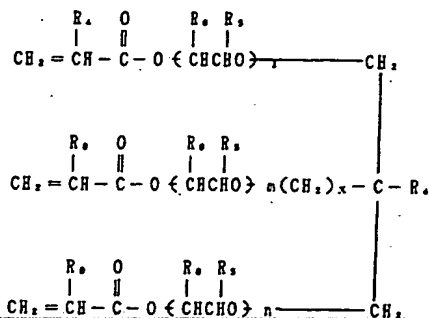
FP04-0358-

00WO-XX

04.11.02

SEARCH REPORT

たはメチル基 n は4~13の整数)、または



(V)

(式中 R_1 は水素原子、 $C_1 \sim C_4$ のアルキル基またはアリール基、 R_2 と R_3 は水素又はメチル基、但し少なくとも一方はメチル基、 R_4 、 R_2 と R_3 は同一又は異なって水素又はメチル基、 x は0~3の整数、 m 、 n は1+m+n=3~30の整数)で示される付加重合性アクリル酸(又はメタクリル酸)エステル誘導体の各式に属する少なくとも1種の化合物が2以上組合せられた混合物と、
(3)光重合開始剤の少なくとも1種とを主成分と

メタクリル酸)エステル誘導体が、グリセリルプロポキシトリメタクリレート又はトリメチロールプロパンプロポキシトリアクリレートである特許請求の範囲第1項記載の組成物。

7.一般式(Ⅲ)、(Ⅳ)および(V)のそれぞれに属する少なくとも1種の化合物が、2または3つの組合せで用いられる特許請求の範囲第1~6項記載の何れかによる組成物。

8.一般式(Ⅲ)と(Ⅳ)にそれぞれ属する少なくとも1種の化合物が、組合せで用いられる特許請求の範囲第7項記載の組成物。

9.一般式(Ⅲ)の化合物、一般式(Ⅳ)の化合物および一般式(V)の化合物の使用割合が、1:1~0.1:1~0.1(重量部)である特許請求の範囲第7項の組成物。

10.一般式(Ⅲ)の化合物と一般式(Ⅳ)の化合物との使用割合が1:0.3~0.1(重量部)である特許請求の範囲第7項または第8項記載の組成物。

11.光重合開始剤が2-クロルチオキサントン、ベンゾフェノンまたは4,4'-ビスジメチルアミ

して含有することからなる感光性硬化組成物。

2.成分(1)の100重量部、成分(2)の10~100重量部と、光重合開始剤の0.01~30重量部とを含有する特許請求の範囲第1項記載の組成物。

3.カルボキシル基を有する付加重合単量体(A)が、メダクリル酸、又はメタクリル酸とアクリル酸の混合物であり、非酸性付加重合単量体(B)がアクリル酸(又はメタクリル酸)2-フエノキシエチルであり、かつ非酸性付加重合単量体(C)がアクリル酸(又はメタクリル酸)メチルである特許請求の範囲第1項記載の組成物。

4.一般式(Ⅲ)の付加重合性アクリル酸(又はメタクリル酸)エステル誘導体が、2,2-ビス[(4-アクリロキシジエトキシ)フェニル]プロパンである特許請求の範囲第1項記載の組成物。

5.一般式(Ⅳ)の付加重合性アクリル酸(又はメタクリル酸)エステル誘導体が、ノナエチレングリコールジアクリレートである特許請求の範囲第1項記載の組成物。

6.一般式(V)の付加重合性アクリル酸(又は

ノベンゾフェノンまたは4,4'-ビスジエチルアミノベンゾフェノンである特許請求の範囲第1~10項記載の何れかによる組成物。

3. 発明の詳細な説明

(イ)産業上の利用分野

本発明は光を照射することによって硬化し、アルカリ性水溶液で現像可能な感光性硬化組成物に関する。更に詳しくは、形成された硬化膜の柔軟性や剥離性、剥離時間などに改善された性質を示す光重合硬化組成物に関するものである。

(ロ)従来の技術

一般に光重合硬化組成物は、基板(例えば銅張積層板)、微細加工に供する金属表面などに塗布、ラミネート等によって積層し、活性光によって露光すると露光部は硬化し、未露光部は適当な溶解性を有する溶剤によって溶解除去される。溶剤としては、大きく分けて1,1,1-トリクロロエタン等の有機溶剤を使用するものと、炭酸ナトリウム水溶液のような水系溶剤を用いるものがある。

近年、作業環境、周辺環境、並びに製造コスト

の面から水系溶剤を用いて現像する光重合硬化組成物が次第に使用されてきている。

しかし、水系溶剤現像タイプの光重合硬化組成物は、従来の有機溶剤現像タイプの光重合硬化組成物を用いた場合に比べてエッチングや鍍金の処理に制約が多く、使用に際して問題となることが多かった。

特に、アルカリ性処理液の場合、基本的に酸性の熱可塑性高分子結合剤が使用されているために使用が大巾に制限される。

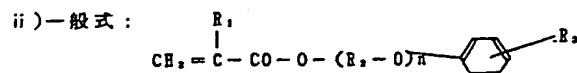
更に、従来の有機溶剤現像タイプの感光性重合組成物を用いた場合に比べて、エッチング又はメッキによるパターン形成後の硬化膜が、硬く脆いため基板から欠落することが多く、また硬化膜の剥離に長い時間を要した。また、剥離片は細片化せず、いわゆる“ワカメ”状となり再付着の問題と剥離液の経過による再生が困難さが作業上大きな問題となっている。

本発明者らは、そこで下記のような特定の熱可塑性高分子結合剤に、付加重合性化合物としてト

リメチロールプロパントリアクリレートと光重合開始剤を組合わせた光重合硬化組成物を提案した(特開昭62-153308号)。しかしながら、この光重合硬化組成物は、剥離時間が長く、硬化膜に柔軟性を欠く欠点を有するものであった。このため、本発明者らは、さらに検討を加えた結果、特定の付加重合性化合物を配合することにより、優れた光重合硬化組成物を見出すに至った。

本発明によれば、(I) i) カルボキシル基を有す

る付加重合性単量体(A)の4~40wt%と、



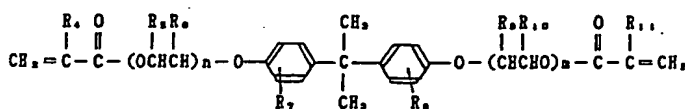
(式中R₁は水素原子またはメチル基、R₂はC_{1~6}のアルキレン基、R₃は水素原子、ハロゲン原子またはC_{1~6}のアルキル基、およびnは1~20の整数)の非酸性付加重合性単量体(B)の少なくとも1種の少なくとも5重量%と、

iii) 次式(II):

$$0.25 < \frac{Q_A}{Q_C} \cdot E \times p [-e_A(e_A - e_C)] < 4.00 \quad \text{II}$$

(式中Qとeは、アルフレイブライス(Alfrey-Price)の式で定義される単量体の安定化度と極性値であり、記号AまたCは、付加重合性単量体(A)又は非酸性付加単量体(C)を表わす。)、を満足するQ値をe値を有する非酸性付加単量体(C)の少なくとも1種の残部とを共重合させて得られる熱可塑性高分子結合剤と、

(2)一般式(III)~(V):



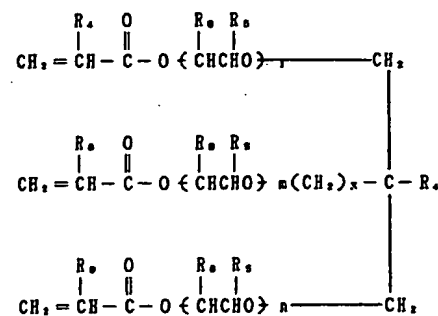
(III)

(式中R₁、R₂、R₃、R₄、R₅とR₆は同一又は異なって水素原子またはメチル基、R₇とR₈は同一又は異なって水素原子またはハロゲン原子、およびnとmはn+m=2~40となる正の整数)、



(IV)

(式中R₁とR₂は同一又は異なって水素原子またはメチル基nは4~13の整数)、または



(V)

(式中R₁は水素原子、C_{1~6}のアルキル基またはアリール基、R₂とR₃は水素又はメチル基、但し少なくとも一方はメチル基、R₄、R₅とR₆は同一又は異なって水素又はメチル基、Xは0~3

の整数、 l, m, n は $l + m + n = 3 \sim 30$ の整数) で示される付加重合性アクリル酸 (又はメタクリル酸) エステル誘導体の各式に属する少なくとも 1 種の化合物が 2 以上組合された混合物と、

(3) 光重合開始剤の少なくとも 1 種とを主成分として含有することからなる感光性硬化組成物が提供される。

まず、本発明に使用される熱可塑性高分子結合剤について詳細に説明する。

本発明に係る付加重合性化合物タイプの感光性硬化組成物において、レジスト皮膜の耐性は高分子結合剤の性質に多く依存している。本発明の高分子結合剤を形成する共重合体中のカルボキシル基を有する酸性付加重合単量体 (A) は、該共重合体に現像性を付与するものであり、共重合組成体に占める割合としては 4 ~ 40 重量パーセントの範囲である。現像液の種類により適当な割合は変動し、例えばエチレングリコールモノブチルエーテル等を含有させる所謂半水溶液現像タイプでは 4 ~ 15 重量パーセント、完全水溶液現像タイプ

ノキシジエトキシ、アクリル酸フェノキシトリエトキシ、アクリル酸フェノキシジプロポキシ、アクリル酸 p -クロルフェノキシエチル、アクリル酸 p -メチルフェノキシエチル、メタクリル酸 2-フェノキシプロピル、メタクリル酸 3-フェノキシプロピル、メタクリル酸フェノキシジエトキシ、メタクリル酸フェノキシトリエトキシ、メタクリル酸フェノキシジプロポキシ、メタクリル酸 p -クロルフェノキシエチル、メタクリル酸 p -メチルフェノキシエチル等を挙げることができる。これらの非酸性付加重合単量体 (B) は共重合体中に少なくとも 5 重量パーセント以上含まれる必要がある。好ましくは 10 ~ 70 重量% である。

非酸性付加重合単量体 (C) は、付加重合単量体 (B) と共に耐性を付与する成分となるが、それに加えて共重合体のガラス転移点 (T_g) を制御する役割がある。好適な共重合体の T_g は 40 °C ~ 120 °C の間であり、 T_g が 40 °C 以下では感光層を支持体フィルムと保護フィルムでサンドウィッチにする「ドライフィルム」として使用する

ブでは 15 ~ 40 重量パーセントの範囲を一応の目安とすることができる。もちろん、半水溶液タイプか完全水溶液タイプかの酸性付加重合単量体の最適な共重合率は現像液と現像条件によって変動する。

本発明において、カルボキシル基を有する付加重合単量体 (A) としては、メタクリル酸、メタクリル酸とアクリル酸の混合物が好ましい。

このような酸性付加重合単量体を共重合させて

いるため本質的に該熱可塑性高分子結合剤は、アルカリ性液中では膨潤・溶解する。故に耐性を付与させるために非酸性付加重合単量体を共重合させることが必須である。特にアルカリ性水溶液に対する耐性を向上させるものとして特定構造を有するアクリル酸エステル又はメタクリル酸エステルである非酸性付加重合単量体 (B) が有効である。

このようなものの例として、アクリル酸 2-フェノキシエチル、メタクリル酸 2-フェノキシエチル、アクリル酸 2-フェノキシプロピル、アクリル酸 3-フェノキシプロピル、アクリル酸フェ

場合経時的に感光層が流れ出す「コールドフロー」現像が発生し、また T_g が 120 °C 以上では、感光層の基板の密着性が著しく損なわれる。

更に、非酸性付加重合単量体 (C) には、酸性付加重合単量体 (A) ができるだけ分子内及び分子間に均一に重合した共重合体とするという作用がある。酸性付加重合単量体が均一に重合していなければ、硬化組成物の現像不良を生じるばかりでなく、はなはだしい場合は重合時の共重合体の沈殿、塗工液配合時の共重合体の沈殿が生じる。このような非酸性付加重合単量体 (C) は酸性付加重合単量体 (A) に応じて決められる。例えば重合単量体 (A) としてメタクリル酸 ($Q_A = 2.340$, $e_A = 0.650$) を選択する場合、メタクリル酸メチル ($Q_C = 0.740$, $e_C = 0.400$, $\frac{Q_A}{Q_C} \exp\{-e_A(e_A - e_C)\} = 2.69$)、メタクリル酸エチル ($Q_C = 0.730$, $e_C = 0.520$, $\frac{Q_A}{Q_C} \exp\{-e_A(e_A - e_C)\} = 2.95$) などを挙げることができる。この場合アクリル酸 n -ブチル ($Q_C = 0.500$,

$ec=1.060 \cdot \frac{Q_A}{Q_C} \exp(-e_A(e_A-ec))=6.11$ ではメタクリル酸が重合中速く消費され不均一な共重合組成となり場合によっては沈殿が生じる。

なお、本発明において複数の酸性付加重合単量体(A)を使用する場合には、非酸性付加重合性単量体(C)は少なくともその中の一種の酸性付加重合単量体(A)との間に上記(Ⅱ)式を満足させるものである。

また、非酸性付加重合単量体(C)は、熱可塑性高分子結合剤中での上記の単量体(A)と(B)の使用量の残部を構成して、100%とされる。

この発明の組成物において、成分(1)の熱可塑性高分子結合剤に対し、成分(2)の付加重合性アクリル酸(又はメタクリル酸)エステル誘導体が配合される。

成分(2)は、何れもアクリル酸(又はメタクリル酸)誘導体属し、一般式(Ⅲ)～(Ⅳ)で表わすことができる。

一般式(Ⅲ)で示される付加重合性化合物とし

リレート、ウンデカエチレングリコールジアクリレート、ドデカエチレングリコールジアクリレート、トリデカエチレングリコールジアクリレート、テトラエチレングリコールジメタクリレート、ヘキサエチレングリコールジメタクリレート、オクタエチレングリコールジメタクリレート、デカエチレングリコールジメタクリレート等が挙げられる。

式(V)で示される付加重合性化合物としては、グリセリルプロポキシトリアクリレート、グリセリルプロポキシトリメタクリレート、グリセリルジプロポキシトリアクリレート、グリセリルトリプロポキシトリメタクリレート、トリメチロールプロパンプロポキシアクリレート、トリメチロールプロパンテトラプロポキシアクリレート、トリメチロールプロパンプロポキシアクリレート、トリメチロールプロポキシテトラプロポキシトリメタクリレート、トリメチロールヘキサプロポキシトリアクリレート、トリメチロールヘキサプロポキシトリメタクリレート等が挙げられる。

では、2,2-ビス[(4-アクリロキシジエトキシ)フェニル]プロパン、2,2-ビス[(4-アクリロキシペンタエトキシ)フェニル]プロパン、2,2-ビス[(4-メタクロキシ)ジエトキシフェニル]プロパン、2,2-ビス[(4-メタクリロキシペンタエトキシ)フェニル]プロパン、2,2-ビス[(4-アクリロキシジプロポキシ)フェニル]プロパン、2,2-ビス[(4-アクリロキシペンタプロポキシ)フェニル]プロパン、2,2-ビス[(4-メタクリロキシジプロポキシ)フェニル]プロパン、2,2-ビス[(4-メタクリロキシペンタプロポキシ)フェニル]プロパン等が挙げられる。

式(Ⅳ)で示される付加重合性化合物としては、テトラエチレングリコールジアクリレート、ペンタエチレングリコールジアクリレート、ヘキサエチレングリコールジアクリレート、ヘプタエチレングリコールジアクリレート、オクタエチレングリコールジアクリレート、ノナエチレングリコールジアクリレート、デカエチレングリコールジアク

一般式(Ⅲ)の付加重合性化合物は、この発明の組成物で形成された膜の剥離時間の短縮に有効であることが見出された。

さらに、一般式(Ⅳ)の付加重合性化合物は、形成された膜に柔軟性を与えるのに役立つことが見出されている。

また、一般式(V)の化合物は、形成された膜をこまかく剥離させる効果を与えることが見出されている。

従って、この発明の組成物に用いられる付加重合性のアクリル酸(又はメタクリル酸)エステル誘導体は、所望する効果によって選択利用することができる。

しかし、好ましい組合せは、(Ⅲ)+(Ⅳ)+(Ⅴ)、(Ⅲ)+(Ⅳ)、(Ⅲ)+(Ⅴ)および(Ⅳ)+(Ⅴ)である。これらの中で(Ⅲ)+(Ⅳ)が特に好ましい組合せである。なお、各一般式に属する化合物は、それぞれ単独で使用することができることは言うまでもないが、2種類以上であってもよい。また、上記の組合せの場合

の割合は、たとえば3成分系および2成分系で1:1~0.1:1~0.1(重量部)および1:1~0.1(重量部)である。ことに(Ⅲ)+(Ⅳ)の組合せでの好ましい割合は1:0.3~0.1(重量部)である。

成分(2)の付加重合性のアクリル酸(又はメタクリル酸)エステル誘導体(Ⅲ)~(Ⅴ)は、成分(1)の熱可塑性高分子結合剤100重量部に対し、10~200重量部、好ましくは40~80重量部用いられる。

なお、必要に応じ、トリメチロールプロパントリアクリレートのような他のアクリル酸エステルを硬化促進用に添加してもよい。

本発明の組成物に使用され得る光重合開始剤としては次のものが挙げられる。

即ち、置換又は非置換の多核キノン類があり、例えば2-エチルアントラキノ、2-tertiaryブチルアントラキノ、オクタメチルアントラキノ、1,2-ベンズアントラキノ、2,3-ベンズアントラキノ、2-フェニルアントラキノ、2,3-ジフェニルアントラキノ、1-クロロアントラキノ、

できる。

加えて、置換又は非置換のチオキサントン類があり、例えば2-クロルチオキサントン、2,4-ジエチルチオキサントン、2,4-ジメチルチオキサントンなどを挙げることができる。更にこれらのチオキサントン類と脂肪族又は芳香族の第3級アミン、例えばN-メチルジエタノールアミン、p-ジメチルアミノ安息香酸エチルエステルなどとの組み合わせも使用できるほか、チオキサントン類とアルキルアミノベンゾフェノン類(例えばミヒラーのケトン)との組み合わせ、チオキサントン類とオキシムエステル類(例えばベンゾフェノンオキシムアセテート)との組み合わせも有効である。これらの光によって活性化し得る付加重合性開始剤は単独でも複数を混合して使用してもよい。なお、本発明は、これらに限定されるものではない。

これらは成分(1)の熱可塑性高分子結合剤100重量部に対して、0.01~30重量部、好ましくは0.1~15重量部使用される。

ノン、2-クロロアントラキノ、2-メチルアントラキノ、1,4-ナフタキノ、9,10-フェナントラキノ、2-メチル-1,4-ナフタキノ、2,3-ジクロロナフタキノ、1,4-ジメチルアントラキノ、2,3-ジメチルアントラキノ、3-クロロ-2-メチルアントラキノ、7,8,9,10-テトラヒドロフタセンキノなどがある。その他の芳香族ケトン類、例えば、ベンゾフェノン、ミヒラーのケトン[すなわち4,4'-ビスジメチルア

ミノベンゾフェノン]、4,4'-ビスジエチルアミノベンゾフェノン、4-メトキシ-4'-ジメチルアミノベンゾフェノンなどがある。他にベンゾイ

ン類および、ベンゾインエーテル類があり、例えばベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインフェニルエーテル、メチルベンゾイン、エチルベンゾインなどがある。更に

2,4,5-トリアリールイミダゾール二量体と2-メルカプトベンゾキサゾール、ロイコクリスタルバイオレット、トリス(4-ジエチルアミノ-2-メチルフェニル)メタンなどとの組み合わせも使用

本発明は以上の必須の要素の他に安定剤、染料などを必要に応じて添加できる。安定剤としては、例えばハイドロキノ、ハイドロキノモノメチルエーテル、t-ブチルカテコールなどを挙げることができる。これらは光重合反応を阻害しない範囲で加えることができる。又、適当な柔軟性を付与するための可塑剤を加えることもできる。例えば、ジエチルフタレート、ジブチルフタレート、ジヘプチルフタレート、ジオクチルフタレートなどのフタル酸エステル類、ジオクチルアジベート、ジブチルジグリコールアジベートなどの脂肪酸エステル類、トリメチルホスフィンなどのリン酸エステル類、トルエンスルホン酸アミドなどのスルホン酸アミド類などが挙げられる。

更に感光層の視覚的な判別を容易にするために染料を加えることもできる。例えばクリスタルバイオレット、マラカイトグリーン、ピクトリアブルー、メチレンブルーなどを挙げることができる。

本発明の光重合硬化組成物は、溶媒を特に加えることなく通常印刷法または塗布法を用いて、光

重合体層とすることができるが、通常はメチルエチルケトン、テトラヒドロフランなどの有機溶媒中に溶解もしくは分散させ、適当な支持体に塗布し、次に溶媒を蒸発させることによって光重合体層とされる。特に「ドライフィルム」として使用する場合には、例えば、ポリエステルフィルムを基体フィルムとして、その上に本発明の光重合硬化組成物による光重合体層を形成し、この層をポリオレフィンフィルム層でカバーすることにより

作ることができる。

本発明により、従来に比べて剥離時の剥離片が細片化する光硬化膜が得られる詳細は実施例で説明する。

このような光重合体層は適当な光源、例えば低圧水銀灯、超高圧水銀灯などの光によって硬化する。本発明の組成物は、金属レリーフ像やプリント配線基板等を作製する際のフォトリソマーやフォトレジストとして使用できる。

【実施例】

次に本発明を実施例により具体的に説明する。

し硬化させた後30℃の1%炭酸ナトリウム水溶液で現象すると銅張積層板上に樹脂レリーフ像が得られ、硬化膜は柔軟性を有していた。

次にこれをアルカリエッチャントで銅のエッチングを行なうと良好なプリント配線板が得られた。

次に硬化膜を剥離するために50℃で3%水酸化ナトリウム水溶液に浸漬すると約1分で完全に剥離した。

実施例 2

以下の成分を混して感光性重合組成物を得た。

メタクリル酸12wt%, 799ル酸8wt%, 799ル酸2-7:1キシエチル35wt%,	
メタクリル酸1445wt%の共重合体	50g
1+エチレングリコ-ル799リレート	1.6g
2,2-ビス[(4-799ロキシエトキシ)フェニル]プロパン	4.8g
2,2-ビス[(4-メタクリロキシベンゾエトキシ)フェニル]プロパン	6.4g
トリメチロ-ルプロパントリ799リレート	3.2g
9エチルチキソント	1g
N-メチルピペリジン-N7ミソ	0.1g
ピトリ799レ-	0.05g
メチルエチルソ	70g

実施例 1

以下の成分を混して感光性重合組成物を得た。

メタクリル酸12wt%, 799ル酸8wt%, 799ル酸2-7:1キシエチル35wt%,	
メタクリル酸1445wt%の共重合体	50g
1+エチレングリコ-ル799リレート	2.5g
2,2-ビス[(4-799ロキシエトキシ)フェニル]プロパン	7.5g
2,2-ビス[(4-メタクリロキシベンゾエトキシ)フェニル]プロパン	10g
トリメチロ-ルプロパントリ799リレート	5g
9エチルチキソント	1g
N-メチルピペリジン-N7ミソ	0.1g
ピトリ799レ-	0.05g
メチルエチルソ	70g
ピトリ799リ	10g

この組成物を厚味25μmのポリエチレングリコ-ルテレフタレートフィルム支持体上に塗布し、75℃で乾燥し、感光性フィルムを得た。感光層の厚味は50μmであった。これを研磨を施した銅張積層板に100℃に加熱したゴムローラーによって積層した。配線回路パターンマスクをその上に置いて2kwの超高圧水銀灯で50cmの距離から10秒間照射

ピトリ799リ	10g
---------	-----

上記の組成物を実施例1と同様に評価したところ、ほぼ同様な結果を示した。

実施例 3

以下の成分を混して感光性重合組成物を得た。

メタクリル酸12wt%, 799ル酸8wt%, 799ル酸2-7:1キシエチル35wt%,	
メタクリル酸1445wt%の共重合体	50g
1+エチレングリコ-ル799リレート	7g
2,2-ビス[(4-799ロキシエトキシ)フェニル]プロパン	21g
2,2-ビス[(4-メタクリロキシベンゾエトキシ)フェニル]プロパン	28g
トリメチロ-ルプロパントリ799リレート	14g
9エチルチキソント	1g
N-メチルピペリジン-N7ミソ	0.1g
ピトリ799レ-	0.05g
メチルエチルソ	70g
ピトリ799リ	10g

上記の組成物は、実施例1の組成物とほぼ同様な効果を示した。

実施例 4

実施例1の組成物中、共重合体のみを下記のも

のに代え、実施例1と同様に感光性重合組成物を
得た。

メタクリル酸25wt%、7クリル酸2-フェノキシエチル45wt%、

7クリル酸メチル45wt%の共重合体 50g

メタクリル酸20wt%、7クリル酸2-フェノキシエチル35wt%

7クリル酸メチル45wt%の共重合体 50g

7クリル酸12wt%、7クリル酸8wt%、7クリル酸

2-フェノキシエチル20wt%、メタクリル酸プロピル60wt%の共重合体 50g

実施例1と同様に評価したところ、3種類の各

組成物は、それぞれ充分なエッチング耐性を示し、
剥離時間が短く、柔軟な硬化膜を与えた。

実施例5

実施例1の共重合体を以下の組成に変えた共重
合体を合成し、実施例1と同様に配合、評価した
ところ、同様に充分なエッチング耐性が、認めら
れ、柔軟性および剥離性が良好であった。

メタクリル酸⁽¹⁾wt%、7クリル酸⁽²⁾wt%、7クリル酸

2-フェノキシエチル⁽³⁾wt%、メタクリル酸メチル⁽⁴⁾wt%

の共重合体

比較例1

以下の成分を混合して感光性重合組成物を得た。

アクリル酸20wt%、メタクリル酸メチル80wt%の
共重合体 50g

トリメチロールプロパントリアクリレート 20g

ノナエチレングリコールジアクリレート 10g

2-クロロチオキサントン 1g

N-メチルジエタノールアミン 0.1g

ビクトリアブルー 0.05g

メチルエチルケトン 70g

テトラヒドロフラン 10g

実施例1と同様に評価したが、硬化膜がアルカ
リエッチャントに耐えられず良好なプリント配線
板は得られなかった。

比較例2

以下の成分を混合して感光性重合組成物を得た。

メタクリル酸12wt%、アクリル酸8wt%、メタ
クリル酸メチル45wt%、アクリル酸2-フェノキ
シエチル35wt%共重合体 50g

トリメチロールプロパントリアクリレート 30g

2-クロロチオキサントン 1g

N-メチルジエタノールアミン 0.1g

ビクトリアブルー 0.05g

(1) (2) (3) (4)

例5-1 3 2 5 90

例5-2 3 2 90 5

例5-3 22 16 60 2

実施例6

以下の成分を混合して得られた組成物を実施例
1と同様に感光性フィルムとした。このフィルム
は充分なエッチング耐性、柔軟性が良好で、剥離
時間が短く、剥離形状が5mm角に小さくなった。

メタクリル酸12wt%、7クリル酸8wt%、7クリル酸2-フェノキシエチル35wt%、

メタクリル酸メチル45wt%の共重合体 50g

1ナエチレングリコールジアクリレート 2.5g

2,2-ビス[(4-メタクリロキシベンゾイル)フェニル]プロパン 12.5g

トリクロロプロパントリアクリレート 5g

トリクロロプロパントリアクリレート 5g

2,2,2-トリフルオロエタノール 1g

N-メチルジエタノールアミン 0.1g

ビクトリアブルー 0.05g

メチルエチルケトン 70g

テトラヒドロフラン 10g

メチルエチルケトン 70g

テトラヒドロフラン 10g

実施例1と同様に評価した。アルカリエッチャン
トに耐えたものの、硬化膜は1mm間隔のカッター
ナイフによる線傷によってははがれ落ちてしまった。

代理人 井理士 野河 信太郎



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.